

**Über Verbindungen der Siliciumtetrahalogenide mit
aromatischen N-Heterocyclen: Bestätigung und Berichtigung**
(Beiträge zur Chemie der Silicium—Stickstoff-Verbindungen,
65. Mitt.^{1, 2)})

Von

U. Wannagat³, K. Hensen⁴ und P. Petesch⁵

Aus dem Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie
der Technischen Hochschule Aachen
und dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Graz

(Eingegangen am 9. Januar 1967)

Von den früher⁶ beschriebenen Additionsverbindungen zwischen Siliciumtetrahalogeniden und Pyridin bzw. seinen Homologen konnten $J_4Si\pi y_4$ ⁷ und $HSiCl_3\pi y_2$ eindeutig bestätigt und in ihren Eigenschaften wie einigen chemischen Reaktionen näher festgelegt werden. Nicht dagegen existieren Verbindungen zwischen SiJ_4 und Chinolin, α -Picolin, Acridin oder Collidin. SiF_4 bildet bei direktem Einleiten in Chinolin eine bereits kurz oberhalb Raumtemperatur zersetzliche Additionsverbindung $F_4Si(chin)_2$.

From addition compounds of silicon tetrahalogenides and pyridine, published⁶ in 1954, the somewhat doubtful $J_4Si\pi y_4$ ⁷

¹ 64. Mitt.: H. Bürger, M. Schulze und U. Wannagat, Inorg. Nucl. Chem. Letters **3**, 43 (1967).

² Zugleich 4. Mitt. über Verbindungen von Nichtmetallhalogeniden mit Pyridin und seinen Homologen; 3. Mitt.: U. Wannagat und G. Schindler, Angew. Chem. **69**, 784 (1957).

³ Neue Anschrift: D-33 Braunschweig, Pockelsstraße 4, Inst. f. Anorg. Chemie der Techn. Hochschule.

⁴ Mit Auszügen aus der Dissertation K. Hensen, Techn. Hochschule Aachen 1962.

⁵ Mit Auszügen aus der Diplomarbeit P. Petesch, T. H. Aachen 1958.

⁶ U. Wannagat, R. Schwarz, H. Voss und K. G. Knauff, Z. anorg. allgem. Chem. **277**, 73 (1954).

⁷ πy = Pyridin, $chin$ = Chinolin.

and $\text{HSiCl}_3\text{py}_2$ could be confirmed and fixed in their properties as well as in some chemical reactions. On the contrary compounds between SiJ_4 and quinoline, α -picoline, acridine and collidine do not exist. On passing SiF_4 directly into quinoline, an addition compound $\text{F}_4\text{Si}(\text{chin})_2$ is formed which decomposes already at temperatures somewhat higher than room temperature.

1. Einführung

Die nachfolgenden Veröffentlichungen* bringen die ausführliche Darstellung von Diskussionsvorträgen beim 1. Dresdener Symposium für Siliciumchemie (Mai 1958). Die dort in Kurzform mitgeteilten Ergebnisse sind nur wenig bekannt und beachtet worden. Manche der Versuche wurden später von anderer Seite, vermutlich ohne Wissen um unsere Ergebnisse, wiederholt. Da sich unsere Arbeitsrichtung seit jener Zeit merklich auf andere Wege verlagert hat und nicht abzusehen ist, ob wir sie wieder aufnehmen können, wollen wir die experimentellen Einzelheiten jener Arbeiten mitteilen, selbst wenn sie uns in einigen Belangen nicht genug ausgefeilt scheinen. So hoffen wir, durch diese Veröffentlichungen in Zukunft Doppelergebnisse vermeiden zu helfen.

Harden⁸ berichtete 1887 über eine Additionsverbindung von Siliciumtetrachlorid mit Pyridin der Zusammensetzung Cl_4SiPy_2 . Seinen Analysen nach konnte das Produkt jedoch bestenfalls in 70–80% Reinheit vorgelegen haben. 1951⁹/1954⁶ gelang uns die Reindarstellung dieser Verbindung. Im gleichen Zusammenhang konnte eine Reihe weiterer Additionsprodukte zwischen Siliciumhalogeniden und Homologen des Pyridins dargestellt werden, wie F_4SiPy_2 , $\text{HSiCl}_3\text{py}_2$, Br_4SiPy_2 oder J_4SiPy_4 . Sie ließen sich in der Folge — auch von anderen Arbeitskreisen — bestätigen, doch bedürfen einige Angaben über ihre Eigenschaften einer Berichtigung. Nicht bestätigen ließen sich dagegen die von uns früher⁶ beschriebenen 1:4-Addukte des SiJ_4 mit anderen N-Heterocyclen und Homologen des Pyridins.

2. Die Additionsverbindung J_4SiPy_4

Sie stand in der Zusammensetzung im Gegensatz zu den übrigen Additionsverbindungen X_4SiPy_2 , nachdem die Existenz eines Cl_4SiPy_4 ¹⁰ von uns¹¹ widerlegt worden war, konnte in der Folge aber auch von

* Beiträge zur Chemie der Silicium—Stickstoff-Verbindungen, 65. bis 68. Mitt., bzw. Verbindungen von Nichtmetallhalogeniden mit Pyridin und seinen Homologen, 4. bis 8. Mitt.

⁸ A. Harden, J. chem. Soc. [London] **51**, 47 (1887).

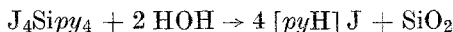
⁹ K. G. Knauff, Diplomarbeit T. H. Aachen 1951.

¹⁰ W. R. Frost, Canad. J. Chem. **29**, 877, 1075 (1951).

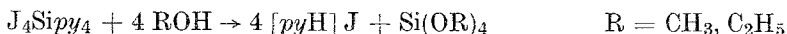
¹¹ U. Wannagat und F. Vielberg, Z. anorg. allgem. Chem. **291**, 310 (1957).

*Muetterties*¹² und *Beattie*¹³ erhalten werden. *Muetterties* schlug hierfür eine Formel $[J_2SiPy_4]^{2+} (J^-)_2$ vor, die *Beattie* aus IR-spektroskopischen Daten bestätigen zu können glaubt.

Da die Additionsverbindungen der Siliciumhalogenide außerordentlich hydrolyseempfindlich sind und ein etwa nach



gebildetes Hydrolyseprodukt aus Siliciumdioxid und Pyridiniumjodid des hohen Atomgewichtes für J wegen sich kaum in der Analyse von J_4SiPy_4 unterscheidet (vgl. Analysentab.), da sich weiterhin in der ursprünglichen Arbeit⁶ die Röntgendiagramme für J_4SiPy_4 und $[pyH] J$ als sehr ähnlich erwiesen, war uns an einem weiteren Beweis für das Vorliegen von J_4SiPy_4 sehr gelegen. Er konnte über die Alkoholyse mit Methanol und Äthanol erneut⁶ eindeutig geführt werden⁵:



Ein Gemisch von Pyridiniumjodid und (wasserhaltigem) SiO_2 hätte sich mit Alkoholen nie in Ausbeuten von 40 bis 50% in Kieselsäureester verwandeln dürfen.

Es zeigte sich weiterhin, daß die *Debye—Scherrer*-Diagramme von J_4SiPy_4 und $[pyH]J$ keineswegs identisch sind. Früher⁶ ist, wegen nicht genügender Vorsichtsmaßregeln gegenüber Luftfeuchtigkeit, offensichtlich ein Hydrolysenprodukt des J_4SiPy_4 zur Röntgenaufnahme gekommen.

Auch die Angabe in⁶, daß die Verbindungsklasse des J_4SiPy_4 und seiner Homologen wesentlich feuchtigkeitsunempfindlicher ist als die Stoffklasse X_4SiPy_2 , bedarf der Korrektur: J_4SiPy_4 scheint, wie es auch *Beattie*¹³ beschreibt, sogar feuchtigkeitsempfindlicher zu sein als X_4SiPy_2 , und die „Homologen“ des J_4SiPy_4 beruhen, wie im folgenden Kapitel näher ausgeführt wird, völlig auf einer Fehlbeobachtung.

Zu 13,4 g (25 mMol) SiJ_4 , in einer ausreichenden Menge Benzol gelöst, wurden 9,1 ml (110 mMol) Pyridin zugetropft, wobei unter geringer Wärmeentwicklung sofort ein gelber, flockiger Niederschlag ausfiel, der beim anschließenden Erhitzen auf dem Wasserbad in einen feinkristallinen Zustand überging. Nach Abfiltrieren und mehrfachem Waschen mit Benzol wurden 13,0 g (60%) J_4SiPy_4 erhalten. Engte man die benzol. Lösung vor dem Filtrieren ein und wusch den Niederschlag nur wenig nach, so stieg die Ausbeute auf 20,1 g (94%). Eine Ausbeutenerhöhung auf etwa 95% erzielte man auch, wenn man so lange Pyridin zutropfte, bis kein Niederschlag mehr ausfiel; in diesem Falle mußte man etwa 8 Mol Pyridin pro Mol SiJ_4 einsetzen.

¹² E. L. Muetterties, J. inorg. nucl. Chem. **15**, 182 (1960).

¹³ I. R. Beattie, T. Gilson, M. Webster und G. P. McQuillan, J. chem. Soc. [London] **1964**, 238.

Analyse	%C	%H	%J	%Si	%N
Ber. für $[pyH]J$	29,01	2,92	61,30	—	6,77
für $4[pyH]J + SiO_2$	27,05	2,72	57,15	3,16	6,31
für py_4SiJ_4	28,19	2,37	59,57	3,30	6,58
Gef.	27,9	2,6	58,7	3,2	—
	27,9	2,7	58,2	3,1	—

Die hellgelbe Verbindung rauchte nicht an der Luft, zersetzte sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen, war außerordentlich feuchtigkeitsempfindlich und verfärbte sich bei längerem Stehen in abgeschmolzenen Ampullen schwach rötlich.

Debye—Scherrer-Diagramme: Aufnahmebedingungen Cu-K α -Strahlung, 30 kV, 32 mA, Ni-Filter, Belichtungszeit 4 Std., Müller-Kamera, ϑ -Werte für:

J_4Sipy_4 : 8,2 st, 11,0 ss, 11,4 ss, 12,0 sst, 12,7 m, 13,7 ss, 14,1 s, 14,6 s, 16,4 ss, 17,0 ss, 17,7 m, 18,6 m, 20,0 ss, 22,9 s, 23,8 s, 27,5 ss, 28,2 ss, 30,8 ss; für

$[pyH]J$: 8,4 m, 10,6 ss, 11,0 sst, 12,3 ss, 12,7 sst, 13,8 m, 16,9 s, 17,6 st, 19,0 ss, 20,0 m, 22,1 ss, 23,2 s, 23,7 s, 25,5 m, 26,1 ss, 28,0 s, 28,6 ss, 29,6 ss, 30,3 ss, 33,2 ss, 34,6 ss, 38,8 ss.

Graphische Darstellung siehe¹⁴.

Alkoholyse: 6,6 ml Methanol tropften langsam unter starker Wärmeentwicklung zu einer kräftig gerührten Aufschlammung von 34,7 g J_4Sipy_4 in Benzol. Das ausfallende weiße, feinpulverige $[pyH]J$ wurde filtriert und mit Benzol gewaschen, der benzol. Anteil unter vermindertem Druck fraktioniert destilliert. Dabei wurden 2,55 g (41%) Tetramethoxysilan, Sdp. 61°/92 Torr, 119°/733 Torr (Lit.¹⁵ 121—122°/760 Torr), %Si ber. 18,45, gef. 17,9, erhalten.

Analog entstanden aus 6,92 g Äthanol und 32 g J_4Sipy_4 3,8 g (49%) Tetraäthoxysilan, Sdp. 86°/40 Torr, 165°/768 Torr (Lit.¹⁵ 165,5°/760 Torr), %Si ber. 13,48, gef. 13,30.

3. Die Nichtexistenz von Additionsverbindungen des SiJ_4 mit Homologen des Pyridins

Während sich die Existenz eines J_4Sipy_4 bestätigen ließ, erwiesen sich alle von uns früher^{6, 16} beschriebenen 1:4-Additionsverbindungen des SiJ_4 mit „Homologen“ des Pyridins, wie Chinolin, α -Picolin, Collidin und Acridin, als Fehlbeobachtungen⁵. Die Komponenten setzten sich in extrem trockenem Lösungsmittel praktisch nicht um, auch nicht bei hohen Überschüssen des einen oder anderen Reaktionspartners. Geringe Mengen an Niederschlägen (etwa 200—300 mg aus 8—10 g SiJ_4) erwiesen sich stets als die Hydrojodide der eingesetzten Pyridin„homologen“, die in der Regel hygroskopisch waren und mit Methanol ohne Reaktion blieben.

¹⁴ U. Wannagat, K. Hensen und P. Petesch, Mh. Chem. **98**, 1423 (1967).

¹⁵ O. Friedel und J. M. Crafts, Ann. Chem. Pharm. **136**, 203 (1865).

¹⁶ H. Voss, Dissertation T. H. Aachen 1954.

Die früher beobachteten¹⁶ hohen prozentualen Ausbeuten wurden offensichtlich durch die Hydrolyse des nur in geringen Mengen eingesetzten SiJ_4 und die Hydrojodidfällung der Pyridin,,homologen“ vorgetäuscht. Setzt man voraus, daß die verwendete Apparatur und die eingesetzten Komponenten völlig wasserfrei sind — was bei den N-Heterocyclen stets nur schwierig zu erreichen ist — und die verwendeten 100 g Lösungsmittel, in der Regel Benzol, nur 0,018% Feuchtigkeit (= 1 mMol Wasser) besitzen: dies würde genügen, um 0,5 mMol (270 mg) SiJ_4 zu zersetzen und 2 mMol (etwa 500 mg) Hydrojodid zu fällen. Über die analytischen Werte der (SiO_2 -haltigen) Hydrojodide bzw. eines SiJ_4 -Addukts der N-Heterocyclen gilt das Gleiche wie für J_4SiPy_4 im vorhergehenden Kapitel. Die *Debye*-Diagramme der Hydrojodide der N-Heterocyclen finden sich in¹⁴.

4. Die Additionsverbindung aus Trichlorsilan und Pyridin

der Zusammensetzung $\text{HSiCl}_3\text{py}_2$ wurde bereits früher⁶ beschrieben. Da das für sie mitgeteilte Röntgendiagramm mit dem des $[\text{pyH}]\text{Cl}$ identisch war, hätte auch die Bildung eines Gemisches von $[\text{pyH}]\text{Cl}$ und $[\text{Cl}_2\text{SiPy}]$ ¹⁷ im Bereich des Möglichen gelegen. Eine eingehende erneute Untersuchung⁴ schien demnach geboten.

Einspritzen von unverdünntem Pyridin mit einer Injektionsspritze (Arbeitstechnik vgl.¹⁴) in die halbe molare Menge an Trichlorsilan in Benzol ergab unter Erwärmung in quantitat. Ausb. sofort einen weißen Niederschlag, der nach Filtration und dreimaligem Waschen mit Benzol die Zusammensetzung $\text{HSiCl}_3\text{py}_2$ besaß.

Analyse: %C ber. 40,90 gef. 40,51, 40,80; %H (gesamt) ber. 3,78 gef. 4,15; %H (hydridisch) ber. 0,343, gef. 0,345, 0,347; %Cl ber. 36,22, gef. 36,50, 36,63; %N ber. 9,54, gef. 9,74, 9,76; %Si ber. 9,57, gef. 9,40.

Eine kalorimetrische Titration (vgl.⁶) bestätigte das Verhältnis $\text{Si} : \text{py} = 1 : 2$.

$\text{HSiCl}_3\text{py}_2$ ist ein weißes, feinkristallines, leichtes Pulver. Es löst sich in viel heißem Chloroform, wird von Laugen unter H_2 -Entwicklung zersetzt und reduziert AgNO_3 -Lösung. Das hydrophobe Verhalten⁶ ließ sich bestätigen: die Substanz wird von Wasser nicht benetzt und schwimmt auf einer Wasseroberfläche, anscheinend infolge oberflächlicher Bildung des als hydrophob beschriebenen¹⁸ Dioxodisiloxans.

Das *Debye*-Diagramm ist nicht mit dem des Pyridiniumchlorids identisch. Frühere Aufnahmen⁶ müssen an hydrolysierten Produkten durchgeführt worden sein.

¹⁷ U. Wannagat, K. Hensen und F. Vielberg, 67. Mitt. über SiN-Verbindungen, in Vorbereitung.

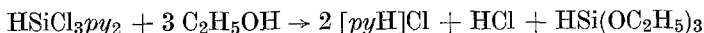
¹⁸ H. Buff und F. Wöhler, Ann. Chem. Pharm. **104**, 94 (1857).

δ -Werte (Cu-K α -Strahlung, Ni-Filter, 4 Stdn. Belichtungszeit, Substanz in Markröhrchen 0,5 mm, Müller-Kamera mit 57,4 mm Durchmesser) für $\text{HSiCl}_3\text{py}_2$ 6,8 st, 7,3 st, 8,7 st, 11,1 s, 12,2 st, 12,6 ss, 14,4 sst, 17,3 m, 18,7 m, 19,8 s, 22,7 s, 23,8 ss, 25,0 s, 26,4 ss, 27,4 ss; für $[\text{pyH}]\text{Cl}$ 5,9 m, 7,0 ss, 8,0 m, 9,3 ss, 11,0 st, 11,7 s, 12,4 sst, 13,0 ss, 14,5 s, 15,2 m, 16,2 s, 17,7 m, 18,7 s, 20,2 ss, 20,5 s, 21,2 ss, 22,7 s, 24,5 ss, 26,3 s, 27,2 ss, 29,0 ss, 31,0 ss (ss = sehr schwach, s = schwach, m = mittel, st = stark, sst = sehr stark).

Graphische Darstellung siehe¹⁴.

Das IR-Spektrum der in Nujol verriebenen Substanz spricht für eine *cis*-Stellung der beiden Pyridinmoleküle. Die charakteristische Si—H-Schwingung ist im $\text{HSiCl}_3\text{py}_2$ dem HSiCl_3 gegenüber (2257 cm^{-1}) langwellig nach 2070 cm^{-1} verschoben. Eine ähnliche Verschiebung findet sich bei den HSiCl_3 -Addukten des 2,2'-Dipyridyls und des 1,10-Phenanthrolins¹⁹.

Eine letzte Beweisführung für die Zusammensetzung erbrachte die Überführung des Addukts durch Alkoholyse in Triäthoxysilan:



Es wurden 60 g (0,76 Mol) Pyridin zu 45 g (0,33 Mol) HSiCl_3 in 400 ml Benzol langsam zugetropft, das entstandene $\text{HSiCl}_3\text{py}_2$ abfiltriert, in Äther aufgeschlämmt und mit 50 g absol. Äthanol versetzt, wobei das Lösungsmittel ins Sieden geriet. Die äther. Schicht wurde vom ölig abgeschiedenen $[\text{pyH}]\text{Cl}$ abgetrennt und mehrfach fraktioniert destilliert. Es hatten sich 33 g (0,2 Mol; 60%) reines $\text{HSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ gebildet; Sdp. $133\text{--}134^\circ$, n_D^{20} 1,3785 (Lit.²⁰ 1,3767), ρ_C ber. 43,87, gef. 44, 10; ρ_H ber. 9,82, gef. 10,00.

5. Additionsverbindung vom Siliciumtetrafluorid mit Chinolin

Comey und Jackson²¹ erhielten bei der Umsetzung von SiF_4 mit Chinolin ein Produkt der Zusammensetzung $2\text{SiF}_4 \cdot 3\text{ chin.}$ Es konnte von uns^{6, 16} nicht bestätigt werden: das in eine benzol. Lösung von absol. wasserfr. Chinolin eingeleitete SiF_4 trat aus der Lösung unverändert wieder aus. Schnell²² berichtete, daß die von verschiedenen Autoren angegebenen Fällungen von Siliciumhalogeniden mit Chinolin auf dessen Verunreinigung mit Isochinolin, das leicht Addukte bildet, oder auf anwesendes Wasser zurückgeführt werden müssen, aber keine Siliciumhalogenid—Chinolin-Addukte gewesen sein können. Im Gegensatz dazu stand eine Beobachtung²³, wonach SiF_4 beim Einleiten in eine benzol. Lösung von Chinolin eine sogar in siedendem Benzol beständige Verbindung $\text{F}_4\text{Si}(\text{chin})_2$ fällen sollte. Eine erneute Untersuchung des Problems erschien damit angebracht⁴.

¹⁹ U. Wannagat, K. Hensen, P. Petesch und F. Vielberg, Mh. Chem. **98**, 1415 (1967).

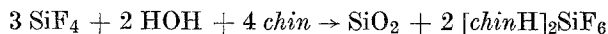
²⁰ C. A. MacKenzie, A. P. Mills und J. M. Scott, J. Amer. chem. Soc. **72**, 2032 (1950).

²¹ A. Comey und F. Jackson, Amer. chem. J. **10**, 165 (1888).

²² E. Schnell, Mh. Chem. **93**, 65 (1962); Diskussionsbemerkungen beim Jahrestreffen des Vereins Österr. Chemiker, Wien 1961.

²³ V. Gutmann, P. Heilmayer und K. Utvary, Mh. Chem. **92**, 322 (1961).

Leitet man SiF_4 in eine relativ verdünnte benzol. Lösung (100 ml) von wasserfr. Chinolin (23 g), so fällt nur eine vernachlässigbare Menge eines Niederschlages (= A; etwa 1 g). Er wurde anfangs als Hydrolyseprodukt, infolge nicht ganz trockenen Benzols über



entstanden, angesehen. Verringert man aber die Lösungsmittelmenge, so wird die Menge an Niederschlag größer. Leitet man schließlich SiF_4 in reines Chinolin ein, so fallen recht beträchtliche Mengen eines Niederschlages (= B). Dieser erwies sich als Additionsverbindung $\text{F}_4\text{Si}(\text{chin})_2$, ist aber völlig verschieden von dem nach²³ als $\text{F}_4\text{Si}(\text{chin})_2$ angesehenen Produkt (= C).

SiF_4 wurde durch Erhitzen eines Gemisches von überschüssigem Siliciumdioxid, CaF_2 und konz. H_2SO_4 nach²⁴ dargestellt, zur Reinigung von geringen Mengen an mitentstandenen HF durch zwei -78° kalte Fallen und ein P_4O_{10} -Rohr hindurch bei -185° kondensiert, von dort in eine schwach erwärmte benzol. Lösung von wasserfr. Chinolin, danach in konz. Schwefelsäure sowie erneut durch eine -78° kalte Falle und ein P_4O_{10} -Rohr in das vorher ausgeheizte Reaktionsgefäß mit absol. wasserfr. Chinolin geleitet. Mit etwa 10 g SiF_4 fielen dabei 6 g Niederschlag (B), der abfiltriert, kurz gewaschen unter Kühlung rasch im Vak. getrocknet und dann in Ampullen abgeschmolzen wurde. Überschüssiges SiF_4 kondensierte sich in einer mit flüss. Luft gekühlten Falle.

Das echte $\text{F}_4\text{Si}(\text{chin})_2$ (B) ist eine feste, weiße Verbindung, die beim Stehen langsam in die Ausgangskomponenten zurückzerfällt. Bereits nach einigen Tagen sind in der Regel 25% des ursprünglichen SiF_4 verlorengegangen. Erwärmt man (B) in Benzol, so zerfällt es binnen kurzem

Analyse	%C	%H	%N	%F
Ber. für $[\text{chinH}]_2\text{SiF}_6$	53,72	4,01	6,96	28,33
$2 [\text{chinH}]_2\text{SiF}_6 + \text{SiO}_2$	49,99	3,73	6,48	26,36
$\text{F}_4\text{Si}(\text{chin})_2$	59,65	3,89	7,73	20,97
$3 \text{F}_4\text{Si}(\text{chin})_2 + 1 \text{chin}$	62,20	4,06	8,06	18,74
$2 \text{SiF}_4 \cdot 3 \text{chin}$	54,44	3,55	7,05	25,52
Gef. für Substanz (B)				
a) nach mehrtägigem Stehen	62,70	4,54		
b) 1 Std. vor der Analyse	61,45	4,45	7,89	18,9
mit Benzol gewaschen	62,65	4,54	7,83	18,5
c) unmittelbar vor der Analyse mit wenig Äther gewaschen	60,03	4,10		
für Substanz (C) nach ²³	56,5	—	7,2	22,0
für „ $2 \text{SiF}_4 \cdot 3 \text{chin}$ “ nach ²¹	—	—	—	25,01

²⁴ G. Brauer, Handbuch präp. anorg. Chemie 1960, Bd. I, S. 202, F. Enke-Verl. Stuttgart.

²⁵ Originalspektren siehe⁴.

²³ Vgl. G. Werner und K. Keller, Chem. Ber. **93**, 1274 (1960).

quantitativ unter SiF_4 -Entwicklung. Selbst in Ampullen abgeschmolzene Substanzproben werden nach kurzer Zeit infolge Bildung von freiem Chinolin klebrig. Es gelang deshalb auch nicht, die Substanz in Markröhrchen zwecks Charakterisierung über ein *Debye*-Diagramm abzufüllen. Ebenso erwiesen sich die Einwägungen zur Analyse als sehr schwierig. Die nach Erwärmen einer größeren Menge von vorher isoliertem (B) in Benzol anschließend fraktioniert destillierte Lösung zeigte IR-spektroskopisch eindeutig das Vorliegen von Chinolin, nicht aber von Isochinolin an.

Das in der Literatur²³ beschriebene $\text{F}_4\text{Si}(\text{chin})_2$ (C) zeigt das gleiche IR-Spektrum wie das $(\text{chinH})_2\text{SiF}_6$ (als KBr-Preßling). Auch (B) gibt, in KBr gepreßt, das $(\text{chinH})_2\text{SiF}_6$ -Spektrum. Dies deutet darauf hin, daß das echte Addukt im KBr-Preßling unter Hydrolyse zersetzt wurde. Auch in Nujol konnte kein dem echten Addukt zuzuordnendes Spektrum erhalten werden. Die leichte Zersetzlichkeit der Additionsverbindung macht wahrscheinlich, daß auch in der Nujolsuspension eine Spaltung in die Komponenten stattfand.

Der in benzol. Lösung von Chinolin mit SiF_4 gefällte Niederschlag (A) erwies sich nach Analyse (gef. 52,52% C, 3,99% H) und seiner nur teilweisen Zersetzung unter SiF_4 -Entwicklung in heißem Benzol als Gemisch von $\text{F}_4\text{Si}(\text{chin})_2$ und $[\text{chinH}]_2\text{SiF}_6/\text{SiO}_2$. Das Siliciumtetrafluorid—Chinolin-Addukt scheint damit auch schon aus verd. benzol. Chinolinlösung mit auszufallen, wenn auch nur in sehr geringer Ausbeute. Da sich Einflüsse von Temperatur und Konzentration hierbei wesentlich stärker als bei anderen Addukten bemerkbar machen, sollte die Gleichgewichtskonstante für das Gleichgewicht $\text{SiF}_4 + 2 \text{ chin} \rightleftharpoons \text{F}_4\text{Si}(\text{chin})_2$ wesentlich kleiner sein als bei den übrigen Addukten.

Zur Darstellung der Ausgangssubstanzen

Pyridin, das außerordentlich hygroskopisch ist, wurde fünfmal je einen Tag durch Kochen über stets frischem KOH in einer Eisenblase absolutiert, über eine Kolonne abdestilliert und sofort in Ampullen abgeschmolzen.

Chinolin wurde durch fünfmaliges, jeweils einen Tag währendes Kochen über frischem CaO von der Hauptmenge an Feuchtigkeit befreit und anschließend noch eine Stunde über CaH_2 zum Rückfluß erhitzt. Aus der bei der Destillation bei 87—89°/6 Torr übergehenden Hauptmenge an Chinolin wurde eine enge Fraktion herausgeschnitten und sofort in Ampullen abgeschmolzen.

Chinolinumhexafluosilikat: Durch Zusammengießen von Chinolin mit überschüssiger, 33proz. wäßriger Hexafluokieselsäure, Fällen mit Äthanol, Filtrieren, Waschen mit Äthanol und Trocknen im Vakuumexsikkator.

Trichlorsilan (Siliciumhydridtrichlorid) wurde vor der Reinigung durch Destillation durch Zugabe von wenig Chinolin von gelöstem HCl befreit, anschließend in Ampullen aufbewahrt.

Siliciumtetraiodid, aus J_2 und Si bei 650° dargestellt, wurde zur Reinigung zweimal im Vak. über Cu-Pulver durch ein Glaswollefilter hindurch destilliert, die feste Substanz im Stickstoffkasten unter peinlichem Feuchtigkeitsausschluß gepulvert und in Ampullen abgefüllt.

Die Reinigung der verwendeten Lösungsmittel erfolgte über K/Na, CaH_2 oder P_4O_{10} .